

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 61-032358

(43) Date of publication of application : 15.02.1986

(51) Int.Cl.

H01M 4/96

H01M 4/88

(21) Application number : 59-151594

(71) Applicant : PENTEL KK

(22) Date of filing : 20.07.1984

(72) Inventor :
IIZUKA FUMIO
KATADA NOBUAKI
OKABAYASHI HIROAKI
FUJIMAGARI HITOSHI

(54) ELECTRODE FOR BATTERY

(57) Abstract:

PURPOSE: To improve the characteristic of an electrode for a battery such as conductivity, gas permeability and catalytic ability by making the electrode by compressing and molding expanded graphite where catalyst particles are dispersed so that communicating air holes are formed.

CONSTITUTION: After a liquid mixture of concentration sulfuric acid and concentrate nitric acid is added to flake graphite and then the thus prepared mixture is heated in a water bath, the heated mixture is washed with water and dried before being expanded by rapid heating to prepare expanded graphite. Next, catalyst particles such as active carbon powder and zeolite powder are mixed into the expanded graphite. After that, the thus prepared mixture is compressed and molded to make an electrode for a battery having communicating air holes. Accordingly, it is possible to improve various characteristics such as conductivity, gas permeability and catalytic ability without using any binder by selecting the proportions of the materials used, the diameter of the catalyst particles, pressure applied during compression molding and the direction in which pressure is applied according to whether a usual cylindrical dry cell of the SUM-1 type or the SUM-2 type is used or a button-type battery is used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2000 Japanese Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-32358

⑬ Int. Cl.⁴

H 01 M 4/96
4/88

識別記号

庁内整理番号

7623-5H
Z-7623-5H

⑭ 公開 昭和61年(1986)2月15日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 電池用電極

⑯ 特 願 昭59-151594

⑰ 出 願 昭59(1984)7月20日

⑱ 発 明 者	飯 塚 二 三 男	埼玉県北葛飾郡吉川町大字川藤125 川工場内	べんてる株式会社
⑲ 発 明 者	堅 田 信 明	埼玉県北葛飾郡吉川町大字川藤125 川工場内	べんてる株式会社
⑳ 発 明 者	岡 林 宏 明	埼玉県北葛飾郡吉川町大字川藤125 川工場内	べんてる株式会社
㉑ 発 明 者	藤 曲 等	埼玉県北葛飾郡吉川町大字川藤125 川工場内	べんてる株式会社
㉒ 出 願 人	べんてる株式会社	東京都中央区日本橋小網町7番2号	

明 細 書

1. 発明の名称

電池用電極

2. 特許請求の範囲

膨張黒鉛を分散含有する膨張黒鉛の加圧成形体よりなる透過気孔を有する電池用電極。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

空気電池や燃料電池のように、発電能とともに気体透過能や触媒能を要求される電極。

(従来の技術)

非焼成と焼成の両タイプに分けられる。非焼成タイプは例えば非炭樹脂などをバインダーとして使用し、また、焼成タイプはバインダーとして炭素化するものを使用し、これを焼成して炭化せしめたものである。

両者ともバインダーだけではなかなか特性良的な伝導とはならず、通常は特性向上のための

粒子を分散含有せしめる。活性炭などの触媒粒子はその代表例である。

(発明が解決しようとする問題点)

触媒粒子は、電極を通過する酸素などの活物質と触媒されていては機能を十分に発揮しない。しかるに、前述した非焼成、焼成の両タイプともバインダーが往々にして触媒粒子表面を必要以上に閉ってしまうためであるが、閉じたほど触媒能を向上させられず、即ち、大電流を取り出せない。

(問題点を解決するための手段)

膨張黒鉛の加圧成形体をして、透過気孔を有する電池用電極とする。この加圧成形体は触媒粒子を分散含有している。勿論、他の材料が併用されていてもよい。例えば、気体透過能の助剤材料である。

以下詳述する。

膨張黒鉛の製法については既によく知られている。例えば、硫酸酸と硝酸酸の混合に炭素酸

カリウム、重クロム酸カリウム、過マンガン酸カリウムなどの酸化剤を併用し、これによって酸化した黒鉛を急速な高温熱処理すると得られる。黒鉛の種類や膨張処理の条件などによっても異なるが10000倍位膨張させることもあながち困難なことではない。

また、触媒粒子としては、活性炭、ゼオライト、金属フタロンアミンやその誘導体、白金、パラジウム、銀など例示でき、活性能向上処理を施さされる場合もある。比較的安価でなじみも良い活性炭は好ましい触媒粒子である。

分散含有は必要に応じて水などの分散媒を用いながら混合すればよい。十分混合する前に膨張黒鉛が過度の圧力を受けなければ種々装置を利用することができる。簡便なのはミキサーによるドライブレンドである。

混合物を一方向あるいは多方向から必要に応じて複数回にわたって加圧して成形体とし、また、必要に応じて切削や打ち抜きなどの整形と

か温水処理などを施して使用する。予備加圧しておいたものを複数合わせて成形することもあるし、集電材の一部を埋入するよう成形することもあるし、また、ボタン型の場合など、正極筒内に混合物を入れた後から必要に応じて和紙などのセパレータを介して加圧成形することもできる。

以上において、材料の使用割合、触媒粒子の粒径、加圧成形時の圧力や加圧方向などは、単1型、単2型といった通常の筒状電池用とするか、それともボタン型電池用とするかとか、あるいはまた、どの程度の特性や成形物強度を所望するかなどによって適宜設定される。即ち、単独には、膨張黒鉛：触媒粒子（重量比）＝1：9～9：1、触媒粒子径（平均）＝1 μ m～1mm、圧力＝10kg/cm²～1000kg/cm²といった如く広範囲、更にはより広範囲から選択され得るが、膨張黒鉛の使用割合を小さくすると触媒能は大きく発揮される反面、成形物強度は小

さくなり、逆に、膨張黒鉛の使用割合を大きくすると成形物強度も大きくなる反面、触媒能は小さくなり、成形物強度と関係する加圧成形時の圧力は、圧力が高いと成形物強度も大きくなる反面、気体透過能は小さくなり、圧力が低いと気体透過能は大きくなる反面、成形物強度が小さくなるといった如く、互いに影響し合うし、また、肉厚が仮に0.1mmの電極を得んとする場合、触媒粒子径が1mmもあれば、これをつぶすしかない。ちなみに、加圧成形時の加圧方向について付記すると、一方向からなされるものである場合、単1型、単2型などの筒状の空気電池用に中空筒状電極とするときには中空筒の軸方向に、また、ボタン型空気電池用にシート状電極とするときにはシートの厚さ方向に、それぞれ加圧方向を合わせると概してよい結果が得られる。比較的肉厚であって成形物強度も望まれるか、それとも肉薄でよく、しかも、成形物強度もあまり望まれないか、かようなことに、

加圧成形物に与えられる気体透過能の異方性を利用したものである。更に、所望する特性に対して成形物強度を如何にしても十分に得られず補助的なバインダーを併用せざるを得ない場合には、ポリテトラフルオロエチレンのような繊維化し易い物質を少量で使用するとよい。膨張黒鉛との混合時や膨張黒鉛、触媒粒子などとの混合時に剪断力を与えて繊維化し、膨張黒鉛また場合によっては触媒粒子などに閉鎖に絡ませるのである。必要に応じて炭化処理をなしてもよい。

〔作用〕

触媒粒子は、膨張黒鉛の加圧成形体の連通気孔にあって広い面積を有効的に触媒能の発現に用いる。また、加圧成形された膨張黒鉛は、成形時の圧力によっても異なるが良好な導電能を発現する。

〔実施例〕

以下、単に部とあるのは重量部を示す。

＜実施例 1＞

平均粒径 500 μm の類炭黒鉛に、硫酸酸と炭酸の 85 : 15 溶液を加え、約 10 分間湯浴加熱後、水洗、乾燥し、これを 500 の速度で加熱して膨張させた。膨張後の体積はもとのおよそ 1.00 ~ 1.50 倍位である。

上で得た膨張黒鉛と活性炭（粒径 50 μm シュ ~ 300 μm シュ）とを同重量付きミキサーで十分にドライブレンドした。膨張黒鉛と活性炭との重量比は 1 : 1 である。

得た混合物を円筒形の型に入れ、長さ 10 分の 1 になるよう加圧した。予備加圧である。予備加圧品を、これが無理なく入る径の型に複設率 1.1 に入れ 1 ton/cm² の圧力で加圧した。得た成形物は直径が 1.2 mm であり、これを長さ 1.0 mm にした後、施設で直径 0.8 mm 長さ 0.5 mm の円筒状中心孔を形成した。

＜実施例 2, 3＞

実施例 1 において、膨張黒鉛と活性炭との使

用割合を 1 : 1 から 7 : 3 及び 3 : 7 と変えた以外はすべて実施例 1 と同様にしたものをそれぞれ実施例 2, 3 とした。

＜実施例 4, 5＞

実施例 1 において、加圧時の圧力を 1 ton/cm² から 1.0 ton/cm², 1.00 kg/cm² と変えた以外はすべて実施例 1 と同様にしたものをそれぞれ実施例 4, 5 とした。

＜比較例 1＞

実施例 1 で使用した黒鉛 1.00 部、活性炭 1.00 部、それに、ポリテトラフルオロエチレンの粉末 8.0 部をニーダーで混合後、ホットプレスし、中心孔を形成し、実施例 1 と同様形状の成形品を得た。

＜比較例 2＞

実施例 1 で使用した黒鉛 1.00 部、活性炭 1.00 部、それに、塩化ビニル樹脂 1.00 部、ジオクチルタレート（可塑剤）6.0 部、ステアリン酸塩（安定剤）3.0 部、メチルエチルケト

ン（溶剤）1.50 部を 3 本ロールがけし、押出成形し、中心孔形成した後、300℃までの不燃化処理と 900℃までの焼成処理をし、実施例 1 と同様形状の品物を得た。

上記各例で得たものについての長さ方向の比抵抗値及び 860 Torr の空気を中心孔に圧送した場合の通過能を表 - 1 に示す。

表 - 1

例	比抵抗 (Ω/cm)	空気通過能 ($\text{cm}^3/\text{分}$)
実施例 1	2.2	1.72
2	1.9	1.37
3	2.4	2.32
4	2.1	1.17
5	2.3	2.14
比較例 1	3.4	1.15
2	2.1	1.53

＜実施例 6＞

底面に空気取入孔を設けた正極缶内に空気触媒紙、撥水膜、負極糊を順に敷き、その上に、実施例 1 で得た膨張黒鉛と活性炭との混合物を

正極缶上端面まで入れ、その上にセパレータを置き、5 kg/cm² の圧力で加圧した後、炭化亜鉛粉末と 5% 水酸化カリウム水溶液とをカルボキシメチルセルロースでゲル化した負極合剤を入れ、ガスケット及び負極面を封して R44 タイプのボタン型空気電池を作製した。

＜比較例 3＞

実施例 6 において、膨張黒鉛と活性炭との混合物を加圧することによらず、比較例 1 で得た混合物をシート状にしたものを使用した以外はすべて実施例 6 と同様にした。

（説明の効果）

実施例 1 ~ 5, 比較例 1, 2 で得たものの表面をパラフィンで撥水処理し、これを使用して R2 型の筒状電池を構成した（電解液：実施例 6 で使用した負極合剤、負極析：9.9% 炭鉛、電解液中の正極長さ：3.0 mm）。これらの電池に 2.0 Ω の負荷抵抗を接続したとき、並びに、実施例 6, 比較例 3 で得た電池に 1.00 Ω の負

荷抵抗を接続したときの放電試験結果を表-2に示す。

表 - 2

例	閉路電圧 (V)	放 電 特 性		
		初期電圧(V)	0.1V低下(時間)	有効放電(時間)
実施例 1	1.40	1.25	9.7	14.3
・ 2	1.43	1.20	6.3	11.8
・ 3	1.38	1.27	8.9	13.2
・ 4	1.40	1.22	5.4	11.1
・ 5	1.38	1.26	7.9	12.7
比較例 1	1.25	1.02	5.7	8.7
・ 2	1.32	1.10	7.3	10.2
実施例 6	1.40	1.27	7.8	9.2
比較例 3	1.40	1.25	6.7	8.5

(注1) 「閉路電圧」は負荷抵抗なしの電圧。

(注2) 「初期電圧」は放電開始5分後における値。

(注3) 「0.1V低下」は初期電圧値から0.1V低下するまでの放電時間。

(注4) 「有効放電」は電圧が0.75Vになるまでの放電時間。

表-2よりわかるように、本発明の電池用電極を使用したものは大電流が取り出せる。

特許出願人 ベンテック株式会社